

der integralen Intensitäten größere Aussagekraft über den Winkel  $\varphi$  haben als die Absolutwerte. Tabelle 2 enthält Grenz- und Mittelwerte.

Tabelle 2. Allgemeine IR- und Raman-Charakteristika für die Bestimmung der Konformation  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Ketone und Aldehyde [3, 7, 8, 12, 13].

	<i>s-cis</i>	<i>s-trans</i>
$\Delta\tilde{\nu} = \nu(\text{C=O}) - \nu(\text{C=C})$	$> 60$ ( $\approx 68$ )	$< 60$ ( $\approx 40$ )
IR-Intensität $A_{\text{C=O}}/A_{\text{C=C}}$	$< 2.6$ ( $\approx 1.4$ )	$> 2.6$ ( $\approx 5.2$ )
Raman-Intensität $I_{\text{C=O}}/I_{\text{C=C}}$	$< 0.5$ ( $\approx 0.25$ )	$> 0.5$ ( $\approx 0.7$ )
Depolarisationsgrad $\rho(\text{C=O})$ (Raman)	$> 0.3$ ( $\approx 0.4$ )	$< 0.3$ ( $\approx 0.2$ )

Modellrechnungen der Frequenzen sowie IR- und Raman-Intensitäten für spezielle Moleküle können zu sicheren Aussagen über die Konformation führen. Eine genaue Ermittlung des Winkels ist jedoch wegen der Unzulänglichkeiten der für die Intensitätsberechnung verwendeten semiempirischen quantenchemischen Rechenverfahren einerseits und des zu großen Aufwandes für ab-initio-Methoden andererseits noch nicht möglich.

Eingegangen am 6. April 1981,  
in veränderter Fassung am 7. Juni 1982 [Z 164]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1404–1415

- [3] R. Mecke, K. Noack, *Chem. Ber.* 93 (1960) 210.  
[8] S. K. Freeman: *Application of Laser Raman Spectroscopy*, Wiley, New York 1974.  
[11] P. Bleckmann, *Z. Naturforsch. A* 29 (1974) 1485; M. Spiekermann, D. Bougeard, H.-J. Oelichmann, B. Schrader, *Theor. Chim. Acta* 54 (1980) 301.  
[12] H.-J. Oelichmann, Dissertation, Universität Dortmund 1979.  
[13] H.-J. Oelichmann, D. Bougeard, B. Schrader, *J. Mol. Struct.* 77 (1981) 149, 179.  
[15] B. Schrader, A. Ansmann, *Angew. Chem.* 87 (1975) 345; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 364.

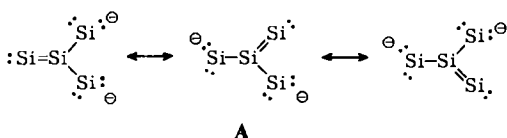
## Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub> – eine theoretische Untersuchung

Von Joel F. Liebman\* und James S. Vincent\*

Kürzlich berichteten von Schnering et al.<sup>[1]</sup> über die bemerkenswerte Kristallstruktur von Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>, einer Verbindung mit planaren sternförmigen Si<sub>4</sub>-Clustern und planaren Si<sub>5</sub>-Ringen. Wir präsentieren zu den beiden Strukturbeschreibungen<sup>[1]</sup> Alternativen, die auf qualitativen und quantitativen MO-Überlegungen beruhen oder anhand von Vergleichen mit isoelektronischen Spezies gewonnen wurden.

Die Si<sub>4</sub>-Sterne enthalten einfach koordinierte terminale Si-Atome, wie sie von HNSi und H<sub>2</sub>CSi<sup>[3]</sup> bekannt sind; sie können als Si<sub>4</sub><sup>2-</sup> (A) beschrieben werden. Dieses Anion ist mit dem „Y-aromatischen“<sup>[6]</sup> Carbonat-Ion CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> „ $\pi$ -isoelektronisch“, d. h. beide Ionen enthalten die gleiche Zahl von  $\pi$ -Elektronen und Atomen. Si<sub>4</sub><sup>2-</sup> sollte wegen der geringeren Ladung stabiler sein als die von von Schnering et al.<sup>[1]</sup> postulierte Spezies Si<sub>4</sub><sup>8-</sup>.

Auch die Existenz der Anionen Si<sub>5</sub><sup>8-</sup> und Si<sub>5</sub><sup>10-</sup><sup>[1]</sup> ist wegen der hohen Ladung nicht sehr wahrscheinlich. Nach



[\*] Prof. Dr. J. F. Liebman, Prof. Dr. J. S. Vincent  
Department of Chemistry, University of Maryland  
Baltimore County, Catonsville, MD 21228 (USA)

unseren Überlegungen sollten die Si<sub>5</sub>-Ringe als Si<sub>5</sub><sup>6-</sup> beschrieben werden; derartige Spezies sind mit dem Cyclopentadienid-Ion  $\pi$ -isoelektronisch. Daneben wurde auch das Vorliegen der  $2\pi$ -Verbindung Si<sub>5</sub><sup>2-</sup> in Betracht gezogen. Aus Symmetrieüberlegungen und mathematischen Operationen sowie aus der Betrachtung der Kristallstruktur folgerten wir, daß Lithium in Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub> als Li<sup>+</sup> und Li<sub>3</sub><sup>10+</sup> vorliegt. Nach unseren Überlegungen sollte Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub> als Li<sub>24</sub>Si<sub>14</sub>  $\equiv$  (Li<sup>+</sup>)<sub>9</sub>(Li<sub>3</sub><sup>10+</sup>)<sub>5</sub>(Si<sub>4</sub><sup>2-</sup>)<sub>5</sub>(Si<sub>5</sub><sup>6-</sup>)<sub>2</sub> formuliert werden.

Eingegangen am 12. Juni 1981,  
in veränderter Fassung am 8. Juni 1982 [Z 165]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1424–1428

CAS-Registry-Nummer:  
Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>: 76036-33-4.

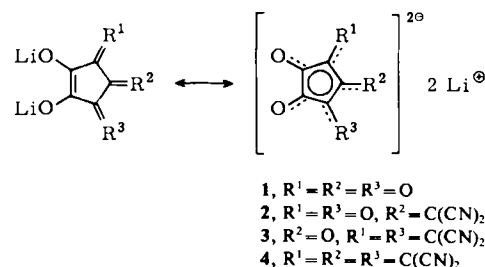
- [1] H. G. von Schnering, R. Nesper, J. Curda, K. F. Tebbe, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1070; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1033.  
[3] J. N. Murrell, H. W. Kroto, M. F. Quest, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 619.  
[6] P. Gund, *J. Chem. Educ.* 49 (1972) 100.  
[10] G. V. Pfeiffer, F. O. Ellison, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 3405; J. L. Gole, R. H. Childs, D. A. Dixon, R. A. Eades, *ibid.* 72 (1980) 6368.

## Elektrochemische Oxidation von Krokonsäuresalzen; Bestätigung der chemischen Äquivalenz von Carbonylsauerstoffatom und Dicyanmethylenengruppe\*\*

Von Lawrence M. Doane und Alexander J. Fatiadi\*

Wir haben gefunden, daß Dicyanmethylen-Derivate von Krokonsäure-Salzen<sup>[1]</sup> [Pseudookohlenstoff-Verbindungen der allgemeinen Formel C<sub>n</sub>O<sub>m</sub>[C(CN)<sub>2</sub>]<sub>n-m</sub>] ausgezeichnete Modelle zur Prüfung des Wallenfelschen Konzepts<sup>[2]</sup> der chemischen Äquivalenz von Carbonylsauerstoffatom und Dicyanmethylenengruppe sind. Aromatische Oxokohlenstoffe<sup>[3a]</sup> und Pseudookohlenstoffe<sup>[3b]</sup> wurden schon elektrochemisch untersucht, doch war bei Krokonaten kein reversibler Elektronentransfer bekannt. Wir berichten a) über Cyclovoltammetrie- und ESR-Untersuchungen an Salzen des Oxokohlenstoff-Dianions Krokonat 1 und der Pseudookohlenstoff-Dianionen<sup>[4]</sup> 3-(Dicyanmethylen)krokonat 2, 3,5-Bis(dicyanmethylen)krokonat (Krokonatviolett) 3 und 3,4,5-Tris(dicyanmethylen)krokonat (Krokonatblau) 4 sowie b) über die erste Stütze der postulierten Äquivalenz von =O und =C(CN)<sub>2</sub> durch elektrochemische Studien.

Figur 1 zeigt Cyclovoltammogramme der Salze 1–4 in N,N-Dimethylformamid (DMF) mit 0.5 mol/L Tetraethylammoniumperchlorat (TEAP); die Peakpotentiale sind Tabelle 1 zu entnehmen. Die Dianionen von 1–4 verhalten sich ähnlich: Anodische und kathodische Peakströme sind annähernd gleich; die Differenzen der Peakpotentiale



[\*] Dr. A. J. Fatiadi, Dr. L. M. Doane  
Organic Analytical Research Division, National Bureau of Standards  
Washington, DC 20234 (USA)

[\*\*] Wir danken Dr. Ts-Tse Chang für Hilfe bei den ESR-Untersuchungen.

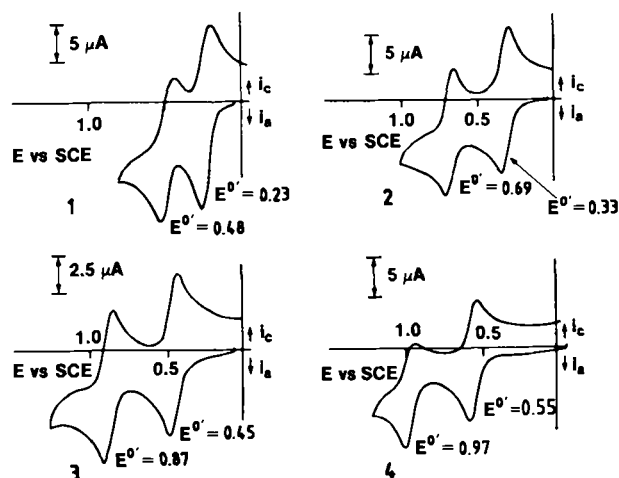


Fig. 1. Cyclovoltammogramme der Dianionen von 1-4. Bedingungen siehe Tabelle 1.

Tabelle 1. Cyclovoltammometrische Daten für die Oxidation von Krokonsäure-Derivaten in DMF [a].  $E$  [V] vs. SCE. – Bei 1-4 wurden jeweils zwei Reduktionsstufen beobachtet ( $E_{pc1}$ ,  $E_{pc2}$ , [V] vs. SCE): 1:  $-0.78$ ,  $-1.21$ ; 2:  $-0.68$ ,  $-0.88$ ; 3:  $-1.48$ ,  $-1.73$ ; 4:  $-1.05$ ,  $-1.40$ . Außer bei 4 waren die Reduktionen irreversibel.

Dianion von	1. Peak [b]			2. Peak [b]		
	$E_{pa}$	$E_{pc}$	$\Delta E_p$	$E_{pa}$	$E_{pc}$	$\Delta E_p$
1	0.26	0.20	0.06	0.51	0.44	0.07
2	0.36	0.30	0.06	0.72	0.66	0.06
3	0.48	0.41	0.07	0.90	0.83	0.07
4	0.58	0.51	0.07	1.00	0.94 [c]	0.06

[a] Konzentration an TEAP 0.5 mol/L. Arbeitselektrode: Goldscheibe mit  $0.079 \text{ cm}^2$  (bei 3:  $0.051 \text{ cm}^2$ ) Oberfläche, Spannungsvorschub  $0.05 \text{ V/s}$ . [b]  $E_{pa}$  und  $E_{pc}$  sind das anodische bzw. kathodische Peakpotential. [c] Schwacher Strom bei Umkehrung der Spannungsrichtung.

( $E_{pa} - E_{pc}$ ) betragen  $0.06$ – $0.07 \text{ V}$ . Diese Resultate legen eine reversible Einelektronen-Oxidation der Dianionen zu stabilen Radikalanionen und deren anschließende reversible Einelektronen-Oxidation zu neutralen Molekülen nahe. Bei einem Spannungsvorschub unter  $20 \text{ mV/s}$  ist die stärker positive kathodische Stufe von 4 sehr klein; dies zeigt eine schnelle chemische Reaktion nach dem Elektronentransfer an.

Dünnschicht-Cyclovoltammetrie gibt weitere Hinweise auf die elektrochemische Reversibilität und die Stabilität der Komponenten des Redoxpaars<sup>[5]</sup>. Kehrt man die Spannungsrichtung unmittelbar nach der ersten Oxidationsstufe um, werden bei allen Dianionen im wesentlichen gleiche anodische und kathodische Peakströme erhalten. Das Radikalanion ist demnach länger als nur einige Minuten stabil. Gleiche anodische und kathodische Peakströme werden beim zweiten Redoxpaar ausgehend von 1 gefunden. Bei 3 und 4 führt die Umkehrung der Spannungsrichtung nach der zweiten Oxidationsstufe jedoch nicht zu einer kathodischen Stufe an der Stelle, wo reversible Reduktion der neutralen Spezies und des Radikalanions auftreten sollten. Im Falle von 2 werden bei Umkehrung nach der zweiten Oxidationsstufe drei kathodische Stufen beobachtet. Trotz der Befunde aus der normalen Cyclovoltammetrie deutet dies darauf hin, daß die neutralen Spezies (außer im Falle von 1) chemisch reagieren.

Hinweise auf die Bildung von Radikalanionen ergaben sich auch aus den ESR-Spektren von Lösungen der Dianionen, die in Dimethylsulfoxid bei einem Potential, das

etwa  $100 \text{ mV}$  positiver als das Peakpotential der ersten Oxidationsstufe war, elektrochemisch oxidiert wurden. Das Spektrum der oxidierten Lösung des Salzes 3 zeigt ein 9-Linien-Muster (Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit vier magnetisch äquivalenten Stickstoffatomen,  $a^N = 5.2 \text{ G}$ ); die Halbwertszeit des Radikalanions beträgt ca.  $100 \text{ min}$ . Nach Russell und Osuch<sup>[6]</sup> besteht das ESR-Spektrum des Radikals 1,2-Cyclopentan-semidion aus einem symmetrischen Pentett; das ungepaarte Elektron ist über die Semidiongruppe delokalisiert. Das 9-Linien-Muster des Radikalanions von 3 zeigt an, daß das ungepaarte Elektron über die Dicyanmethylengruppe und die Sauerstoffatome delokalisiert ist.

Nach Wallenfels<sup>[2]</sup> führt ein  $\text{O/C(CN)}_2$ -Austausch grosso modo nur zu einer Änderung der Elektronegativität. Das Potential der ersten Oxidationsstufe nimmt bei Addition jeweils einer Dicyanmethylengruppe linear um ca.  $100 \text{ mV}$  zu (siehe 1-4 in Tabelle 1 und Fig. 1), d. h. die elektrochemische Oxidation wird in der Reihe 1-4 zunehmend schwieriger. Diese Linearität und die Delokalisierung in den Radikalanionen deuten darauf hin, daß der induktive Effekt jeder Dicyanmethylengruppe unabhängig von den induktiven Effekten der andern und unabhängig von der Position im Ring ist. Die lineare Änderung der Elektronegativität stützt Wallenfels' Konzept.

Eingegangen am 30. Oktober 1981 [Z 167]

- [1] A. J. Fatiadi in R. West: *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980, Kap. 4, S. 59 ff.
- [2] K. Wallenfels, *Chimia* 20 (1966) 303; K. Wallenfels, K. Friedrich, J. Rieser, W. Ertel, H. K. Thieme, *Angew. Chem.* 88 (1976) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 261.
- [3] a) M. Fleury, P. Souchay, M. Gouzerh, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 2562; F. Arcamone, C. Prevost, P. Souchay, *ibid.* 1953, 891; b) S. Hünig, H. Pütter, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2524, 2532; G. Seitz, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 804.
- [4] A. J. Fatiadi, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 2586; *J. Org. Chem.* 45 (1979) 1338.
- [5] Zur Methode siehe A. T. Hubbard, F. C. Anson, *Anal. Chem.* 38 (1961) 58.
- [6] G. A. Russell, C. E. Osuch, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1242.

## Neue Synthese für N-Vinylamide\*\*

Von Günter Schmitt\* und Wolfgang Ebertz

Professor Friedrich Asinger zum 75. Geburtstag gewidmet

Versuche zur basischen Hydrolyse von 2-Ferrocenyl-2-oxazolin, interessanten Zwischenprodukten zur Herstellung 1,2-disubstituierter Ferrocene<sup>[2]</sup>, führten zur Entdeckung neuer allgemeiner Reaktionsmuster von 2-Oxazolin. Wir fanden, daß 2-Oxazolin 1 mit mindestens einem H-Atom in 4-Stellung bei Einwirkung von Kalium-*tert*-butylalkoholat ( $\text{KO}^t\text{Bu}$ ) in Lösungsmitteln wie Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther (HMPT), Dimethylsulfoxid oder Dimethoxyethan immer dann zu N-Vinylamiden 2 isomerisieren, wenn C-5 mit mindestens einer Alkyl- oder Arylgruppe substituiert ist (Weg I). Befinden sich in 5-Position nur Wasserstoffatome, so entstehen N-(2-Hydroxyethyl)-imidsäure-*tert*-butylester 3 (Weg II). Die Umsetzungen verlaufen unabhängig von der Art der Substituenten in 2-Stellung stets selektiv nur in eine Richtung. Tabelle 1 enthält Beispiele.

[\*] Priv.-Doz. Dr. G. Schmitt, Dr. W. Ebertz  
Institut für Technische Chemie und Petrochemie  
der Technischen Hochschule  
Worringer Weg 1, D-5100 Aachen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.